

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-133281

(P 2 0 0 0 - 1 3 3 2 8 1 A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷
H01M 8/02

識別記号

F I
H01M 8/02

テーマコード (参考)
B 5H026

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平10-302255

(22) 出願日 平成10年10月23日 (1998.10.23)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 峯 孝之

奈良県奈良市南登美ヶ丘29-15

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 5H026 AA04 AA06 BB00 BB01 BB02
CC03 CX02 CX03 CX04 EE05
EE18 HH00 HH03 HH05 HH06
HH08

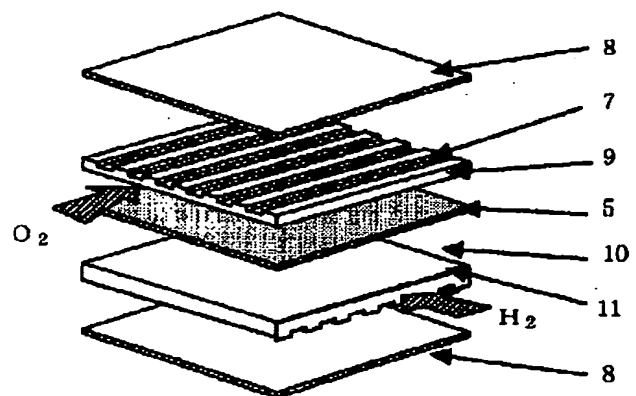
(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ、その製造方法および燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 ガスシール性と導電性とに優れると共に、薄肉化が可能でかつ可撓性に優れる燃料電池用セパレータ、および該セパレータを用いてなる燃料電池を提供する。

【解決手段】 図3で示される燃料電池のセパレータ8において、曲状のメソフェーズピッチ系炭素繊維/ポリフェニレンスルフィド樹脂繊維からなる混合フェルト、ポリフェニレンスルフィド樹脂フィルム、前記混合フェルトの順に重ね、加熱加圧し、シート形状としたものを使用。

図 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質が電極で挟持され、更にその外側に配設される燃料電池用セパレータが、導電性繊維を合成樹脂で結着固化させたシート形状物であって、かつ、前記導電性繊維の含有量が20～55重量%であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 電解質が電極で挟持され、更にその外側に配設される燃料電池用セパレータが、導電性繊維を含有する合成樹脂シート形状物であって、かつ、電気抵抗 $1\Omega/\text{cm}^2$ 以下のものであることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 シート形状物の厚みが0.02～2.0mmである請求項1又は2に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 導電性繊維が曲状のピッチ系炭素繊維である請求項1、2または3に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項5】 合成樹脂が、ポリフェニレンスルフィド樹脂である請求項1～4の何れか1つに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 ガスリーク量が、 $1\text{cc}/\text{分}/\text{cm}^2$ 以下である請求項1～5のいずれか1つに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項7】 導電性繊維と合成樹脂繊維とからなる不織布又はペーパーと重ねあわせ、次いで合成樹脂繊維を構成する合成樹脂の融点以上で加熱加圧して一体化したシート形状物とすることを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項8】 導電性繊維と合成樹脂繊維とからなる不織布又はペーパーを、前記合成樹脂繊維と同種の合成樹脂からなる樹脂シートと重ねあわせ、次いで合成樹脂の融点以上で加熱加圧して一体化したシート形状物とする請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 導電性繊維が曲状のピッチ系炭素繊維である請求項7又は8に記載の製造方法。

【請求項10】 合成樹脂が、ポリフェニレンスルフィド樹脂である請求項7、8又は9記載の製造方法。

【請求項11】 電解質が電極で挟持され、更にその外側に、請求項1～6の何れか1つに記載のセパレータが配設された電池ユニットを複数積層してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気自動車用電源、ポータブル電源、非常用電源等に用いる磷酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池セパレータ等の燃料電池用セパレータ、その製造方法および燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素と酸素との反応時の化学エネルギーを電力として取り出す所謂燃料電池は、電気自動車等種

々の用途に使用されつつある。この燃料電池は、電池ユニットを直列に積層することにより実用的な電圧を確保するものであり、これに用いるセパレータとしては、導電性であるとともに非通気性（ガスシール性）であることが求められている。また、近年、電気自動車への用途から燃料電池の小型化が要求され、それに伴いセパレータの薄肉化も求められている。

【0003】 これまで燃料電池のセパレータとしては、一般的にはカーボン粉末を焼結型した板材にガスの通路を切削加工した、所謂カーボン粉末焼結型板材が用いられているが、ガスシールに劣る他、切削加工や取付作業で欠損し易いため、薄肉化にも限界があった。

【0004】 そこで従来より、ガスシール性と薄肉化を実現すべく、たとえば、特開平5-307967号公報には、アクリル繊維などの焼成により炭素繊維となる前駆体繊維とバルブとの抄紙シートに、炭素質粉末懸濁有機高分子物質溶液を含浸、さらには塗工したのち、これらを複数枚貼り合わせて、加熱安定化处理、加熱焼成処理を施す方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平5-307967号公報記載のセパレータは最終工程で焼成するため、この炭化工程での有機物に起因する微少なピンホールの発生によりガスシール性に劣るため充分なる非通気性を得ようとすれば肉厚なものとならざるを得ないものであった。また、セパレータ自体が脆いため、自動車などの移動体への搭載、或いは持ち運び等に難があった。

【0006】 本発明が解決しようとする課題は、ガスシール性と導電性とに優れると共に、従来になく薄肉化が可能でかつ可撓性に優れる燃料電池用セパレータ、および該セパレータを用いてなる燃料電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、導電性繊維を含有する特定の合成樹脂シート形状物が導電性、ガスシール性、薄肉化、可撓性を満足すること、さらにこれを用いることにより省スペース化に適合し、かつ、自動車搭載、持ち運びに耐えうる小型電池を提供できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、電解質が電極で挟持され、更にその外側に配設される燃料電池用セパレータが、導電性繊維を合成樹脂で結着固化させたシート形状物であって、かつ、前記導電性繊維の含有量が20～55重量%であることを特徴とする燃料電池用セパレータ、

【0009】 電解質が電極で挟持され、更にその外側に配設される燃料電池用セパレータが、導電性繊維を含有する合成樹脂シート形状物であって、かつ、電気抵抗1

Ω/cm^2 以下のものであることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【0010】導電性繊維と合成樹脂繊維とからなる不織布又はペーパーと重ねあわせ、次いで合成樹脂繊維を構成する合成樹脂の融点以上で加熱加圧して一体化したシート形状物とすることを特徴とする燃料電池用セバレータの製造方法、および、電解質が電極で挟持され、更にその外側に、前記セバレータが配設された電池ユニットを複数積層してなることを特徴とする燃料電池に関する。

【0011】本発明で用いる導電性繊維としては、特に制限されるものではないが、ステンレスなどの各種金属繊維、アクリル繊維を原料とするPAN系炭素繊維、石炭や石油ピッチ、もしくはナフタレン系ピッチを原料とするピッチ系炭素繊維、フェノール樹脂を原料とする炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、気相成長法炭素繊維などの各種炭素繊維、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセンなどの各種導電性高分子の繊維、無機または有機繊維に金属を蒸着またはメッキした繊維を、単独で、もしくは併用して用いることができる。これらのなかでも特に耐食性の点から炭素繊維が好ましく、なかでも導電性に優れる点からピッチ系炭素繊維が好ましい。

【0012】このピッチ系炭素繊維のなかでも、絡み合いの均一性の観点から、繊維形状は開繊されている曲状の炭素繊維が好ましい。ここで曲状の炭素繊維とは一本の繊維のアスペクト比が50以上において直状炭素繊維に比べて比容積が大であるもの、詳細にはアスペクト比を500に換算して比容積が $9\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上となるものを指し、例えば渦流法により製造されたピッチ系炭素繊維が適している。この様な曲状炭素繊維として繊維直径は小さい程導電性に有利であり、具体的には直径 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。また、長さ等については制限されるものではないが、曲状炭素繊維の50重量%以上がアスペクト比が10以上であることが導電性能の点から好ましい。

【0013】次に、上記導電性繊維を結着させる合成樹脂としては、各種の高分子物質が適用され、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド、などのポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、変成ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルホン、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、液晶ポリマー、ポリテトラフルオロエ

タン、ポリビニリデンフルオライドなどのフッ素樹脂、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリアミノビスマレイミド、トリアジン樹脂、架橋型ポリイミド、ポリエステル・ポリエステルエラストマー、ポリエステル・ポリエーテルエラストマーなどの熱可塑性エラストマーなど、各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、水ガラス、シリカゾル、アルミナゾルなどの無機高分子が挙げられ、個々の燃料電池の動作温度、電解質に対する耐熱性や耐久性により、これらのうちから適宜、選択される。例えば、磷酸型燃料電池用途においては、耐食性、耐熱性の点からポリフェニレンスルフィド樹脂が、固体高分子型燃料電池には、耐食性、機械的強度の点からポリプロピレンが好ましい。

【0014】本発明のセバレータは、前記導電性繊維を前記合成樹脂で決着固化させたシート形状物であり、既述の通り、導電性繊維の含有量が20～55重量%のもの、または、電気抵抗 $1\Omega/\text{cm}^2$ 以下である。

【0015】また、導電性繊維が20重量%未満の場合は、導電性が発現されず、55重量%を超える場合には、ガスシール性に劣ったものとなる。

【0016】即ち、導電性を高めるには、導電性繊維が合成樹脂マトリックス中に均一に分布し、且つ導電性繊維同士の接触点確保のため、導電性繊維が高密度に存在することが肝要である。一方、シート形状物の非通気性は、導電性繊維とそれを結着固化させる合成樹脂との連続層の形成することにより得られる。従って、本発明は、導電性繊維量として前記20重量%未満では、導電性繊維同士の接触点が十分確保されず導電性に劣ったものとなり、一方55重量%を超える場合は、シート形状物の連続性が損なわれて、本来のセバレータとしての特性であるガスシール性が得られなくなる。また、これらの性能バランスに一層優れたものとなる点から、なかでも30～50重量%の範囲が好ましい。

【0017】また、電気抵抗が $1\Omega/\text{cm}^2$ を超える場合は、導電性能に劣り前記の如き問題を招く。

【0018】また、本発明の目的の1つであるガスシール性にとって、シート形状物の厚さは厚いほど有利となるが、一方、電池の小型化からは、薄肉のものが要求される。ゆえに、本発明のシート形状物の厚さは0.02～2.0mmが、中でも0.1～1.0mmの範囲が好ましい。

【0019】本発明のセバレータは、以上述べた通りガスシール性に優れることを特徴の一つとしており、具体的にはガスリーク量が $2\text{ cc}/\text{分}/\text{cm}^2$ 以下なる範囲が好ましい。

【0020】この様な燃料電池用セバレータの製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、①導電性繊維と合成樹脂繊維とからなる不織布又はペーパーと重ねあ

10

20

30

40

50

わせ、次いで合成樹脂繊維を構成する合成樹脂の融点以上で加熱加圧して一体化したシート形状物とする方法、②導電性繊維からなる不織布又はペーパーと、熱可塑性樹脂フィルムとを重ねあわせ、加熱、加圧により熔融一体化してシート形状物とする方法、③導電性繊維からなるフェルトに、熱硬化性樹脂を含浸、硬化させてシート形状物とする方法、④導電性繊維と熱可塑性樹脂とを熔融混合し、フィルム状に押し出してシート形状物とする方法などが挙げられる。これらの中でも特に①、②に関する本発明の製造方法、即ち、導電性繊維と合成樹脂繊維とからなる不織布又はペーパーと重ねあわせ、次いで合成樹脂繊維を構成する合成樹脂の融点以上で加熱加圧して一体化したシート形状物とする方法（方法①）、および、導電性繊維と合成樹脂繊維とからなる不織布又はペーパーを、前記合成樹脂繊維と同種の合成樹脂からなる樹脂シートと重ねあわせ、次いで合成樹脂の融点以上で加熱加圧して一体化したシート形状物とすることを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法（方法②）が、製造が容易となり好ましい。なかでも特に後者の方法②の方がガスシール性が良好で全ての性能バランスに

【 0 0 2 1 】 即ち、既述のカーボン粉末焼結型板材においては、カーボン粉末を焼結型した板材にガスの通路を切削加工が必要となり工程が煩雑である他、特開平 5 - 3 0 7 9 6 7 号公報記載のセパレータでは、抄紙シートに、炭素質粉末懸濁有機高分子物質溶液の含浸、更に塗工、貼合、加熱安定化処理、加熱焼成処理といった煩雑な工程を要する。よって、本発明のセパレータは、導電性、ガスシール性、薄肉化等の諸性能に加え、その製造方法においても従来品よりも格段に工程上の煩雑さが少なく生産性に優れたものとなる。

【 0 0 2 2 】 また、導電性繊維と合成樹脂繊維とから構成される混合不織布もしくはペーパーを用いることにより、加熱加圧下において、樹脂繊維の熔融のみで均一なシート形状物にでき、該混合不織布もしくはペーパーに重ね合わされる樹脂シートは、熔融による流動が少なく、連続層を保持しやすくなる。

【 0 0 2 3 】 ここで、不織布は、導電性繊維と合成樹脂繊維とを用いて公知の方法によって得ることができる。例えば、ニードルパンチ法、レジソンド法、スパンボンド法、サーマルボンド法、湿式法などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】 また、ペーパーとは、導電性繊維と合成樹脂繊維とを用いて、公知の方法によって得ることができる。例えば、パッチ式、長網式等による紙抄き、脱水、乾燥等の工程により製造することができる。

【 0 0 2 5 】 ここで、不織布又はペーパーの厚みとしては、特に制限されるものではないが、0. 0 2 ~ 3. 0 mm の範囲であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】 次に、方法②における、不織布又はペーパーを構成する合成樹脂繊維と同種の合成樹脂からなる樹

脂シートとは、特に制限されるものではないが、無延伸であっても一軸又は二軸延伸シートであってもよいが、不織布又はペーパーとの加熱加圧時における作業性、及びセパレータ中導電性繊維の分散性が良好となる点から無延伸シートであることが好ましい。

【 0 0 2 7 】 尚、方法①及び方法②における導電性繊維としては、前記したもの何れも使用でき、また、方法①における合成樹脂繊維、方法②における合成樹脂繊維及び樹脂シートとしては、前記導電性繊維を結着させる合成樹脂として例示した高分子物質が何れも使用できるのは勿論のことである。

【 0 0 2 8 】 また、リブ付セパレータの場合は、シート形状物と、あらかじめガス流路に相当する溝を除去したシート形状物とを、重ね合わせて接着することにより得ることができる。

【 0 0 2 9 】 次に、上記した不織布又はペーパーと樹脂シートとを加熱加圧成形して一体化する方法としては、パッチ式プレス成形、連続パッチ式プレス成形、ダブルベルトプレス等の連続プレス成形が挙げられる。

【 0 0 3 0 】 この様にして得られるセパレータは、単一電池ユニットのみから構成される燃料電池に使用できるのは勿論であるが、以下に詳述する本発明の燃料電池として極めて有用である。即ち、本発明の電池は、電解質が電極で挟持され、更にその外側に、前記セパレータが配設された電池ユニットを複数積層してなることを特徴とする燃料電池である。

【 0 0 3 1 】 ここで、燃料電池は、燃料を改質して得られた水素を主燃料として、この水素が酸素と反応した時の化学エネルギーを電力として取り出す発電方式を利用するものであり、本発明における燃料電池は、この発電を生ぜしめる電池ユニットを直列に複数重ねることにより形成されるものである。ここで、電池ユニットは、特に構成が特定されるものではないが、例えば、図 2、図 3 で示される各構成要素を重ね合わせた構造が挙げられる。具体的には、図 2、3 に示すように、電池ユニットは、負極 4、9、正極 6、10 が電解質板 5 を挟むように密着し、セパレータ 3、8 は電池を積層する場合、水素と酸素を分離するとともに集電板としても働く。また、リブ付セパレータの場合、ガスの流路としてセパレータに溝（凹部 7）を、リブ付電極の場合、電極に溝（凹部 11）が設けられた構造が挙げられる。

【 0 0 3 2 】 又、電池ユニットの積層枚数は、用途や求められる電圧により異なり特に限定されないが 5 0 ~ 3 0 0 枚であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】 また、本発明の燃料電池は、具体的には、KOH を電解質、純水素を燃料とするアルカリ型燃料電池、H₂PO₄ を電解質、粗製水素を燃料とするリン酸型燃料電池、フッ素樹脂系スルホン酸を電解質、粗製水素を燃料とする固体高分子型燃料電池等として使用できる。

【0034】以上、詳述した本発明の燃料電池は、衝撃に対して強くかつ小型化が可能であるため、例えば電気自動車用電源、ポータブル電源、非常用電源等の他、人工衛星、飛行機、宇宙船等各種の移動体用電源として使用できる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例で説明する。尚、実施例中の通気性試験、電気抵抗、衝撃試験は以下の通りに行っていた。

【0036】【通気性試験】通気性はJIS P8117 (Gurley densometer) に準じ、100ccの空気の透過する時間(単位 秒)を測定した示す。

【0037】【電気抵抗】厚さ方向の電気抵抗値は、試片を2枚のフラットな銅板の間に挟み込み、5kg/m²の圧力下で該銅板間の抵抗値を測定した。得られた値を試片の面積で割り、(単位 Ω/cm²)で表記した。

【0038】【衝撃試験】JIS K5400-1990 8.3.1「塗料一般試験方法、耐衝撃性、落球式」に準拠し、300gの鋼球を、高さ30cmから落下させて欠損の有無を目視評価した。

【0039】実施例1

曲状のメソフェーズピッチ系炭素繊維40重量部/ポリフェニレンスルフィド樹脂繊維60重量部、目付量300g/m²の混合フェルトを2枚重ね、305℃の加熱板に挟み込み、10kg/cm²の圧力下で20分間加熱加圧し、シート形状のセパレータを得た。該セパレータは厚み0.6mm、通気性600秒以上、電気抵抗値0.5Ω/cm²であった。このセパレータを用いて衝撃性試験を行ったところ、外観変化は認められなかった。

【0040】実施例2

曲状のメソフェーズピッチ系炭素繊維70重量部/ポリフェニレンスルフィド樹脂繊維30重量部からなり目付量120g/m²の混合フェルト、目付量160g/m²のポリフェニレンスルフィド樹脂フィルム、前記混合フェルトの順に重ね、305℃の加熱板に挟み込み、5kg/cm²の圧力下で20分間加熱加圧し、シート形状のセパレータを得た。該セパレータの厚さは0.4mm、通気性600秒以上、電気抵抗値0.6Ω/cm²であった。このセパレータを用いて衝撃性試験を行ったところ、外観変化は認められなかった。

【0041】実施例3

曲状のメソフェーズピッチ系炭素繊維45重量部/ポリフェニレンスルフィド樹脂繊維55重量部、目付量300g/m²の混合フェルトを、305℃の加熱板に挟み込み、10kg/cm²の圧力下で20分間加熱加圧し、シート形状物を得た。当該シート形状物は厚み0.3mm、電気抵抗値0.5Ω/cm²であった。

【0042】次いで、このシート形状物を、溝幅2mm、溝間2mmで打ち抜き加工し、打ち抜き成形板を得

た。

【0043】次に、図1に示すように実施例1で得られたシート形状のセパレータ(図1中記号2)に、上記打ち抜き成形板(図1中記号1)を上下に重ね、290℃の加熱板に挟み込み、10kg/cm²の圧力下で10分間加熱加圧し、熔融接着して溝付きセパレータを得た。当該セパレータは、厚さ1.2mm、通気性600秒以上、電気抵抗値は1.1Ω/cm²であった。このセパレータを用いて衝撃性試験を行ったところ、外観変化は認められなかった。

【0044】実施例4

メソフェーズピッチ系炭素繊維30重量部/汎用ピッチ系炭素繊維15重量部/ポリプロピレン樹脂繊維55重量部からなり、目付量400g/m²の混合フェルトを、190℃の加熱板に挟み込み、20kg/cm²の圧力下で15分間加熱加圧し、シート形状のセパレータを得た。該セパレータは厚さ0.4mm、通気性600秒以上、電気抵抗値0.9Ω/cm²であった。このセパレータを用いて衝撃性試験を行ったところ、外観変化は認められなかった。

【0045】実施例5

実施例3で得られたセパレータを用い、図2の通りセパレータ、平板電極(負極)、電解質板、平板電極(正極)、セパレータを積層し、電池ユニットを作成した。この電池ユニットの40ユニットを直列に積層して、15×15×20cmの25V用燃料電池を作成した。市販の25V燃料電池は通常40cm程度であり、約半分の高さであることがわかる。

【0046】比較例1

アクリル繊維とパルプとの抄紙シートに、炭素質粉末及び粉末フェノール樹脂を懸濁させたフェノールメタノール溶液を含浸、積層し、予備焼成、含浸を繰り返したのち、200℃で熱焼成処理を施してセパレータ(比重1.3、厚さ2mm)を製造した。このセパレータを用いて衝撃性試験を行ったところ、欠損が生じた。

【発明の効果】本発明によれば、ガスシール性と導電性とに優れると共に、従来になく薄肉化が可能でかつ可撓性に優れる燃料電池用セパレータ、および該セパレータを用いてなる燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のセパレータ(リブ付きセパレータ)の一例(実施例3)を示す斜視図である。

【図2】リブ付セパレータ型を用いた平板型燃料電池の基本構成を示す斜視図である。

【図3】リブ付電極型を用いた平板型燃料電池の基本構成を示す斜視図である。

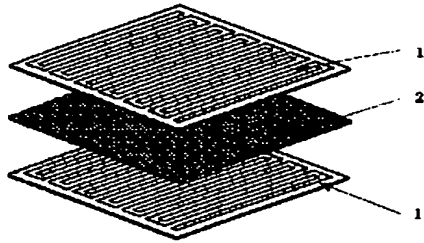
【符号の説明】

- 1 : 打ち抜き成形板
- 2 : シート形状物
- 3 : リブ付セパレータ

- 9
4 : 平板電極 (負極)
5 : 電解質板
6 : 平板電極 (正極)
7 : 凹部 (O₂ 通路)

【図 1】

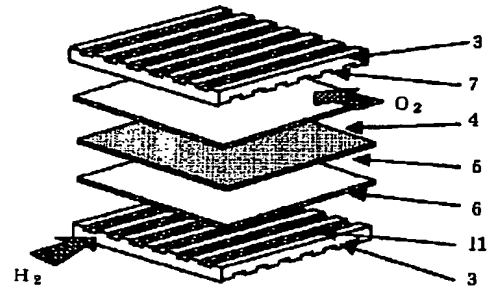
図 1



- 8 : 平板型セパレータ
9 : リブ付電極 (負極)
10 : リブ付電極 (正極)
11 : 凹部 (H₂ 通路)

【図 2】

図 2



【図 3】

図 3

